

УДК 535.14

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ НАЛИЧИИ ОСЦИЛЛЯЦИЙ РАБИ

В.В. Федянин

Аннотация

Произведен численный расчет функции распределения фотонов флуоресценции одиночной молекулы, возбуждаемой сильным светом непрерывного лазера. Показано, что осцилляции Раби не проявляются в функции распределения фотонов, но наблюдаются в зависимости параметра Манделя от временного интервала t .

Ключевые слова: функция распределения, флуоресценция одиночной молекулы, осцилляции Раби, параметр Манделя.

Введение

За последнее время методы спектроскопии одиночных молекул, предоставляющие большие возможности для исследования сложных органических молекул, получили широкое распространение. В частности, они позволяют исследовать квантовую динамику сложных органических молекул при комнатных температурах. В эксперименте исследуемые молекулы помещают в специальные матрицы, обеспечивающие сохранение оптических свойств молекул и их пространственную локализацию. Возбуждение молекул осуществляется с помощью непрерывного лазера, одновременно производится регистрация фотонов флуоресценции в определенном спектральном интервале. Полученная временная последовательность отсчетов, соответствующих испущенным фотонам, содержит информацию о квантовой динамике молекулы.

Извлечение информации с помощью экспериментальных данных может производиться различными методами. Во многих экспериментальных работах измеряется автокорреляционная функция фотонов флуоресценции $g^{(2)}(t)$, в результате чего получают информацию о характерных временах релаксации в молекуле. Другим методом является исследование структуры света молекулы, то есть распределения фотонов флуоресценции во времени. В большинстве экспериментов ставится более простая задача измерения моментов распределения фотонов и параметра Манделя, представляющего собой качественный критерий отличия распределения фотонов во времени от распределения Пуассона. Теоретический расчет распределения фотонов флуоресценции был произведен И.С. Осадько для двухуровневой наночастицы с непрерывной флуоресценцией [1] и для мерцающей флуоресценции одиночной молекулы [2]. Решение задачи о распределении фотонов позволило обнаружить важную связь между динамикой молекулы и фотонной статистикой: каждый экспоненциальный процесс в динамике молекулы находит отражение через «свою» пуассоновскую функцию в формуле для распределения фотонов флуоресценции [1–3]. Расчет функции распределения был произведен для случая, когда скорость вынужденных переходов в молекуле много меньше скорости $1/T_1$ спонтанного испускания фотонов. Возникает вопрос, какой вид будет иметь распределение фотонов флуоресценции в случае сильной лазерной накачки.

Если ансамбль молекул облучается короткими сильными импульсами лазерного света, то зависимость интенсивности флуоресценции от длительности импульса проявляет осцилляции, называемые осцилляциями Раби [4]. Исследование одиночных атомов, возбуждаемых светом непрерывного лазера, обнаруживает осцилляции Раби в автокорреляционной функции $g^{(2)}(t)$ [5]. Совсем недавно осцилляции Раби были обнаружены в автокорреляционной функции, измеренной по флуоресценции одиночных белковых молекул [6]. Это означает, что вероятность испускания фотона осциллирует, что может оказывать влияние на функцию распределения фотонов, измеряемую в эксперименте.

В настоящей работе производится теоретический расчет функции распределения фотонов флуоресценции одиночной молекулы, возбуждаемой сильным светом непрерывного лазера. Для решения этой задачи применяется подход, развитый в работах [1–3, 7, 8]. Вычисления выполнены для двух способов счета фотонов.

1. Коррелятор старт-стоп

Рассмотрим в качестве примера систему энергетических уровней молекулы, имеющую электронные и вибронные уровни. Возбуждение молекулы светом непрерывного лазера осуществляется на резонансной частоте перехода из основного электронного состояния в возбужденное. Полная флуоресценция молекулы содержит резонансную флуоресценцию, соответствующую чисто электронному переходу, и нерезонансную флуоресценцию, соответствующую переходам на вибронные уровни. При облучении молекулы светом непрерывного лазера происходят «прыжки» между квантовыми состояниями, каждый из которых, являясь событием случайным, происходит с определенной вероятностью. Из-за большого числа лазерных фотонов измерение резонансной флуоресценции, как и поглощения, неэффективно. Однако, используя светофильтр, можно регистрировать фотоны нерезонансной флуоресценции.

В работах [1, 2, 9] было показано, что функция распределения фотонов флуоресценции может быть выражена через единственную функцию времени $s(t)$. Эта функция, называемая коррелятором «старт-стоп», представляет собой плотность вероятности испускания фотона в момент времени t , если предшествующий фотон испущен в начальный момент времени. Для нахождения $s(t)$ используются уравнения для элементов матрицы плотности, описывающие динамику молекулы до момента испускания второго фотона, то есть на интервале времени $(0, t)$. В данном случае уравнения имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\dot{W}_{10} &= -i(\Delta - i/T_2)W_{10} + \chi(W_1 - W_0), \\ \dot{W}_{01} &= i(\Delta + i/T_2)W_{01} + \chi(W_1 - W_0), \\ \dot{W}_1 &= -(G + g)W_1 - \chi(W_{10} + W_{01}), \\ \dot{W}_0 &= GW_1 + \chi(W_{10} + W_{01}) + \Gamma W_2, \\ \dot{W}_2 &= -\Gamma W_2.\end{aligned}\tag{1}$$

Здесь Δ – разность частоты лазерного света и частоты электронного перехода, $\chi = \mathbf{E}\mathbf{d}/\hbar$ – частота Раби, зависящая от электрического вектора \mathbf{E} поля лазерного излучения и дипольного момента \mathbf{d} электронного перехода молекулы, T_2 – время релаксации фазовой памяти, то есть время оптической дефазировки. Константа G обозначает скорость резонансной флуоресценции и безызлучательных переходов в основное состояние, g – нерезонансной флуоресценции, а Γ – быстрый вибронной релаксации к основному состоянию.

Как показано в книге [10, с. 85–98], $s(t) = W_1(t)/T_1$. Однако в настоящей работе рассматривается регистрация только нерезонансной флуоресценции. Следовательно, в этом случае имеем: $s(t) = gW_1(t)$. Подставляя в эту формулу решение системы уравнений (1) при начальном условии $W_2(0) = 1$, находим аналитическое выражение для $s(t)$:

$$s(t) = se^{-\Gamma t} + s_1 e^{-\lambda_1 t} + s_2 e^{-\lambda_2 t} + s_3 e^{-\lambda_3 t}, \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} s &= \frac{\Gamma \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_1 - \Gamma)(\lambda_2 - \Gamma)(\lambda_3 - \Gamma)}, & s_1 &= \frac{\Gamma \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{(\Gamma - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)}, \\ s_2 &= \frac{\Gamma \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{(\Gamma - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)}, & s_3 &= \frac{\Gamma \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{(\Gamma - \lambda_3)(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)}, \end{aligned} \quad (2a)$$

а λ_j являются корнями уравнения $\lambda[(\lambda - G - g)(\lambda - 1/T_2) + 4\chi^2] - 2\chi^2 g = 0$.

2. Распределение фотонов флуоресценции для различных способов счета фотонов

Существуют различные способы счета фотонов флуоресценции. Наиболее просто в эксперименте реализуется следующий способ. Временная шкала делится на равные интервалы времени t . Для каждого из этих интервалов подсчитывается число фотонов N , оказавшихся в данном интервале, затем строится диаграмма, на осях которой откладывается число фотонов N и относительное число временных интервалов, содержащих данное число фотонов, то есть вероятность $w_N^M(t)$ обнаружения данного интервала t . Однако можно рассматривать интервалы t другого типа. В работах [1, 9] рассматриваются интервалы, для которых начало и конец совпадают с моментами испускания фотонов. В этом случае функция $w_N^O(t)$ описывает распределение промежуточных фотонов, испущенных между открывающим и закрывающим интервал t фотонами. Для этих двух способов счета фотонов были выведены следующие формулы распределения фотонов [7]:

$$w_0^O(t) = s(t)/p(t), \quad w_N^O(t) = s^{(N)}(t)/p(t), \quad (3)$$

$$\begin{aligned} s^{(N)}(t) &= \int_0^t dt_N s(t - t_N) \int_0^{t_N} dt_{N-1} s(t_N - t_{N-1}) \cdots \int_0^{t_2} dt_1 s(t_2 - t_1) s(t_1), \\ p(t) &= s(t) + \sum_{N=1}^{\infty} s^{(N)}(t); \end{aligned} \quad (3a)$$

$$w_0^M(t) = \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\infty} w(t + \tau) d\tau, \quad (4)$$

$$w_N^M(t) = \frac{1}{\tau_0} \int_0^t dt_N w(t - t_N) \int_0^{t_N} dt_{N-1} s(t_N - t_{N-1}) \cdots \int_0^{t_2} dt_1 s(t_2 - t_1) w(t_1),$$

$$w(t) = 1 - \int_0^t s(x) dx, \quad \tau_0 = \int_0^{\infty} w(t) dt. \quad (4a)$$

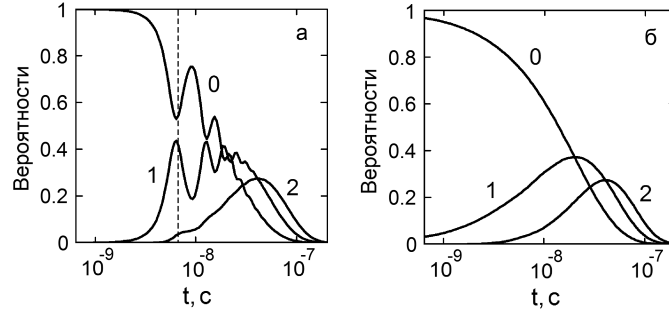


Рис. 1. Вероятности нахождения интервалов без фотонов (0), с одним (1) и с двумя фотонами (2) для способов счета фотонов “О” (а) и “М” (б). $\chi T_2 = 3.33$. Вертикальная пунктирная линия обозначает время оптической дефазировки $T_2 = 6.66 \cdot 10^{-9} \text{ c}$

Здесь $p(t)$ – полный коррелятор, учитывающий любое количество промежуточных фотонов, τ_0 – средний интервал между двумя последовательно испущенными фотонами.

Рассмотрим сначала вероятности обнаружения интервала без фотонов, с одним фотоном и с двумя фотонами. На рис. 1 представлена зависимость этих вероятностей от длительности интервала t для типичных значений параметров системы

$$G = 10^8 \text{ c}^{-1}, \quad 1/T_2 = 1.5 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}, \quad g = 10^8 \text{ c}^{-1}, \quad \Gamma = 10^{12} \text{ c}^{-1} \quad (5)$$

и сильной лазерной накачки ($\chi = 5 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$). Двухфотонные вероятности для двух способов счета фотонов практически совпадают. Этот факт является известным для вероятностей при $N \geq 2$ [7], что, однако, не выполняется в случае мерцающей флуоресценции [3]. Осцилляции Раби проявляются только в вероятностях $w_0^O(t)$ и $w_1^O(t)$. Причина отсутствия осцилляций в вероятностях $w_N^M(t)$ заключается в том, что при этом способе счета фотонов начало и конец интервала t не связаны с моментами испускания фотонов, и поэтому вероятности зависят только от среднего интервала между испущенными фотонами.

Расчет вероятностей для $N > 5$ по формулам (3), (4) невозможен по причине N -кратного интегрирования. Однако, применяя метод, позволяющий перейти от многократного интегрирования к нескольким интегралам от пуассоновских функций [1–3], мы приходим к следующим формулам:

$$w_N^O(t) = [s(\lambda)^{N+1}]_t / p(t), \quad (6)$$

$$w_N^M(t) = \frac{1}{\tau_0} \int_0^t (t - \tau) \{ [s(\lambda)^{N-1}]_\tau - 2[s(\lambda)^N]_\tau + [s(\lambda)^{N+1}]_\tau \} d\tau, \quad N \geq 1, \quad (7)$$

$$[s(\lambda)^N]_t = \Gamma \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \int_0^t dx P_{N-1}[\Gamma(t-x)] \int_0^x dy P_{N-1}[\lambda_1(x-y)] \times \\ \times \int_0^y dz P_{N-1}[\lambda_2(y-z)] P_{N-1}(\lambda_3 z). \quad (8)$$

Эти формулы позволяют произвести численный расчет функций распределения фотонов. Результаты расчета для трех значений частоты Раби и набора параметров (5) представлены на рис. 2.

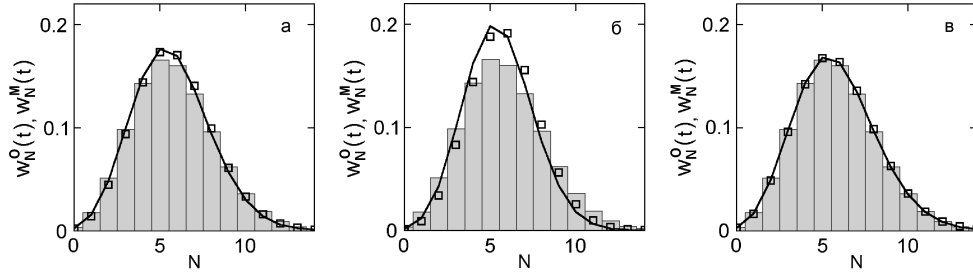


Рис. 2. Функции распределения фотонов: $w_N^O(t)$ (сплошная линия) и $w_N^M(t)$ (квадратики) с набором параметров (5) и $\chi = 3 \cdot 10^7 c^{-1}$, $t = 1.2 \cdot 10^{-6} c$ (а), $\chi = 9 \cdot 10^7 c^{-1}$, $t = 2 \cdot 10^{-7} c$ (б), $\chi = 5 \cdot 10^8 c^{-1}$, $t = 1.2 \cdot 10^{-7} c$ (в); распределение Пуассона (гистограмма); $\langle N \rangle = 5.8$

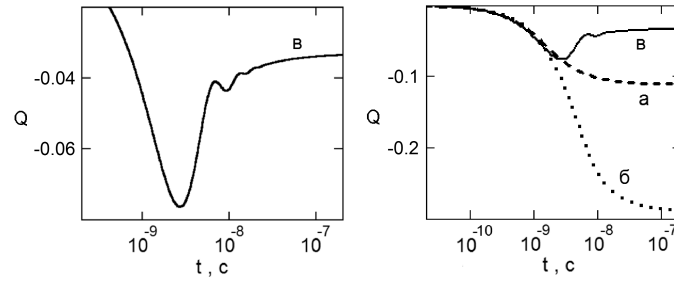


Рис. 3. Параметр Мандела, вычисленный для $\chi = 3 \cdot 10^7 c^{-1}$ (а), $9 \cdot 10^7 c^{-1}$ (б), $5 \cdot 10^8 c^{-1}$ (в) и параметров (5)

Из рис. 2 видно, что $w_N^O(t) \cong w_N^M(t)$, то есть распределение фотонов практически не зависит от способа фотонного счета. Наблюдается субпуассоновский характер функции распределения в случае, когда $\chi T_2 \approx 1$. В случае сильной лазерной накачки распределение фотонов наиболее приближено к пуассоновскому распределению. Рис. 2 показывает, что осцилляции Раби не проявляются в функции распределения фотонов, рассчитанной для определенного интервала t . Возможно, осцилляции Раби могут проявляться в зависимости моментов распределения и, соответственно, параметра Мандела от величины интервала t . Для проверки этого предположения был произведен численный расчет параметра Мандела для трех значений частоты Раби и значений параметров (5). Расчет производился по следующей формуле:

$$Q(t) = \langle I \rangle \left[\frac{2}{t} \int_0^t dx \int_0^x dy g^{(2)}(y) - t \right], \quad (9)$$

где автокорреляционная функция выражена через полный коррелятор (3а):

$$g^{(2)}(y) = \frac{p(y)}{p(\infty)}. \quad (10)$$

Результаты расчета представлены на рис. 3.

Как показывает рис. 3, осцилляции Раби действительно проявляются в зависимости параметра Мандела от интервала t . Осцилляции в параметре Мандела

наблюдаются в случае, когда $\chi T_2 = 3.33$. Численные значения параметра Манделя при всех значениях частоты Раби меньше нуля, что соответствует субпуассоновскому характеру функции распределения. Наибольшее отклонение от нуля наблюдается в случае, соответствующем распределению на рис. 2, б.

Заключение

Произведенные численные расчеты распределения фотонов нерезонансной флуоресценции одиночной молекулы показывают, что распределение фотонов практически не зависит от способа счета фотонов; форма распределения заметным образом зависит от интенсивности лазерной накачки. Если интенсивность лазерного света достаточно велика, и частота Раби превышает скорость оптической дефазировки, осцилляции Раби проявляют себя в бесфотонной и однофотонной вероятностях, вычисленных с использованием способа счета фотонов “О”, и в зависимости параметра Манделя от временного интервала t . Осцилляции не проявляются в функциях распределения фотонов флуоресценции, вычисленных для определенного временного интервала.

Summary

V.V. Fedyanin. Single Molecule Fluorescence with Rabi Oscillations.

Numerical calculations of the photon distribution function in the single molecule fluorescence under strong CW laser excitation have been carried out. It is shown that Rabi oscillations do not manifest themselves in the photon distribution function, but can be observed in the Mandel parameter dependence on time interval t .

Key words: distribution function, single molecule fluorescence, Rabi oscillations, Mandel parameter.

Литература

1. *Осадько И.С.* Субпуассоновская статистика фотонов флуоресценции одиночного атома, возбуждаемого непрерывным лазерным светом // ЖЭТФ. – 2005. – Т. 128, Вып. 1(7). – С. 77–87.
2. *Осадько И.С.* Суб- и супер-пуассоновское распределение фотонов мерцающей флуоресценции одиночной молекулы // ЖЭТФ. – 2007. – Т. 131, Вып. 6. – С. 978–993.
3. *Osad'ko I.S., Fedyanin V.V.* Manifestation of single macromolecule quantum dynamics in photon distribution of blinking fluorescence // J. Chem. Phys. – 2009. – V. 130. – P. 064904-1–064904-11.
4. *Allen L., Eberly J.H.* Optical Resonance and Two-Level Atoms. – N. Y.: Wiley and Sons, 1975. – 224 p.
5. *Dagenais M., Mandel L.* Investigation of two-time correlations in photon emission from a single atom // Phys. Rev. A. – 1978. – V. 18, No 5. – P. 2217–2228.
6. *Nettels D., Gopich I.V., Hoffmann A., Schuler B.* Ultrafast dynamics of protein collapse from single-molecule photon statistics // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2007. – V. 104, No 8. – P. 2655–2660.
7. *Осадько И.С.* Функции распределения фотонов флуоресценции одиночной наночастицы при различных способах счета фотонов // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – Т. 85, Вып. 11. – С. 679–683.
8. *Fedyanin V.V., Osad'ko I.S.* Photon statistics in single molecule fluorescence with Rabi oscillations // Opt. Commun. – 2009. – V. 282. – P. 4567–4572.

-
9. *Cao J., Silbey R.J.* Generic Schemes for Single-Molecule Kinetics. 1: Self-Consistent Pathway Solutions for Renewal Processes // J. Phys. Chem. B. – 2008. – V. 112. – P. 12867–12880.
 10. *Осадько И.С.* Селективная спектроскопия одиночных молекул. – М.: Физматлит, 2000. – 320 с.

Поступила в редакцию
14.01.10

Федянин Владимир Вячеславович – аспирант кафедры теоретической физики
Московского педагогического государственного университета.

E-mail: *fedyanin@yandex.ru*